

DOI: <https://doi.org/10.36719/2663-4619/103/140-145>

**Sevinc Həbibli**

Bakı Dövlət Universiteti  
magistrant  
sevinchabibli@gmail.com

## METANIN BIOMİMETİK OKSIDLƏŞMƏSİ

### Xülasə

Bioloji sistemlərin tərkibinə daxil olan və canlı orqanizmlərin fəaliyyətində iştirak edən porfirin tərkibli birləşmələrin çox yüksək aktivliyi təbii biokatalizatorların tam sistem kimi quruluşunun bir sıra fərqli xüsusiyyətləri ilə müəyyən edilir. Buna görə də sintetik porfirinlər əsasında katalitik sistemlər yaradan zaman təbii katalizatorların bəzi xüsusiyyətlərini nəzərə almaq lazımdır. Fermentlərin katalitik mərkəzlərdən əlavə, müəyyən substratların molekullarının kataliz sahəsinə çıxışını təmin edən adsorbsiya mərkəzləri də mövcuddur.

**Açar sözlər:** *propan, hidrosidləşmə, hem əsaslı biomimetik katalizator, karbohidrogen, aktivlik, davamlı enerji*

**Sevinj Habibli**

Baku State University  
master student  
sevinchabibli@gmail.com

## Biomimetic hydroxylation of methane

### Abstract

The very high activity of porphyrin-containing compounds, which are part of biological systems and participate in the activity of living organisms, is determined by a number of different features of the structure of natural biocatalysts as a complete system. Therefore, when creating catalytic systems based on synthetic porphyrins, it was necessary to take into account some properties of natural catalysts. In addition to the catalytic centers of enzymes, there are also adsorption centers that ensure the access of molecules of certain substrates to the catalysis area.

**Keywords:** *propane, hydroxylation, heme-based biomimetic catalyst, hydrocarbon, activity, sustainable energy*

### Giriş

PPFe<sup>3+</sup>OH/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biomimetik katalizatorun monooksigenaz aktivliyinin eksperimental tədqiqi metanın hidrogen peroksidlə oksidləşməsi reaksiyasında qaz fazada axınlı reaktorda atmosfer təzyiqində 120-240 °C temperaturda aparılmışdır (Naghiyev, 2001). Yaşıl oksidləşdirici sayılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-in müxtəlif qatılıqlarından istifadə olunaraq proses metan ilə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-in CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> müxtəlif mül nisbətlərində aparılmışdır. Göstərilən şəraitdə aparılan metanın hidrogen peroksidlə biomimetik oksidləşməsi prosesində alınan reaksiya məhsullarının tərkibini əsas metanol almaqla az miqdarda formaldehid və qarışıq turşusu təşkil edir (Poltorak, Chukhray, 1971).

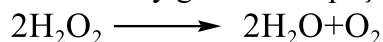
Alkanların hidrosilləşməsi və alkenlərin epoksidləşməsi sitoxrom P-450 fermentlərinin kataliz etdiyi çox mühüm reaksiyalardır (Karasevich, Kulikova, Shilov, Shteynman, 1998). Bununla əlaqədar olaraq, kimyaçılar bu cür reaksiyaları mülayim şəraitdə və çox vaxt yüksək selektivliklə kataliz edən bu fermentlərin təsir mexanizmini aydınlaşdırmağa çalışmışlar. Beləliklə, metalporfirin törəmələri hem tərkibli fermentlərinin (katalaza, peroksidaza və sitoxrom P-450) modelləri kimi tədqiq edilmişdir (Harun, Woo, 2008).

Dəmirporfirinlər olefinlərin epoksidləşməsi daxil olmaqla çoxlu sayda üzvi reaksiyalar üçün geniş istifadə olunan katalizatorlardır. [6]-cı işlərin müəllifləri dəmir (III) porfirinlərinin müxtəlif

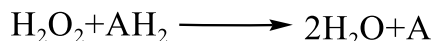
məhsullar və diazoreagentlərlə katalitik reaksiyalarını və reaksiya mexanizmlərinin aspektlərini müzakirə etmişlər. Bu nümunələr dəmir (III) porfirinlərinin üzvi sintez üçün istifadəsini genişləndirir (Wilson, DuBois, 2006).

### Katalaza və peroksidaza fermentləri

Katalaza və peroksidaza hidrogen peroksid reaksiyalarını kataliz edən hem fermentləridir. 94,95 katalazada fermentativ reaksiya hidrogen peroksidin qeyri-mütənasibliyidir və fermentin funksiyası bu potensial təhlükəli oksidləşdirici maddənin yığılmasının qarşısını almaq kimi görünür.

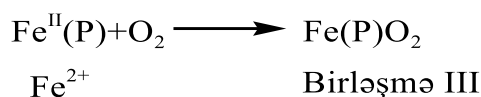
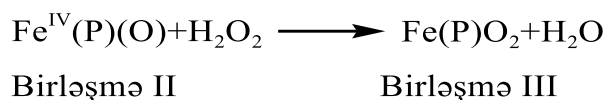
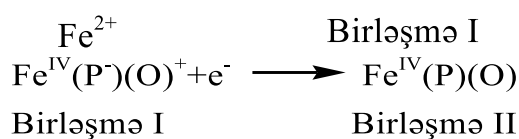
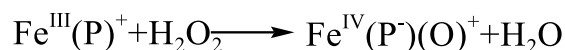


Peroksidaza katalazaya bənzər mexanizmlərlə reaksiya verir, lakin katalizləşən reaksiya geniş spektrli üzvi və hidrogen peroksid ilə qeyri-üzvi substratlarla fərqlənir.



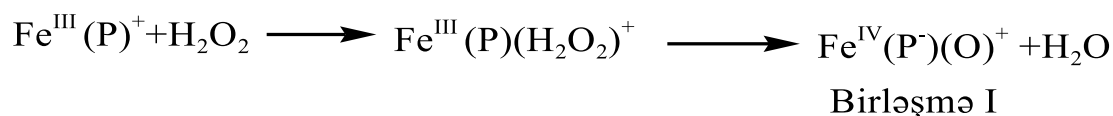
I, II və III birləşmələr adlanan katalaza və peroksidazanın üç başqa forması əldə edilə bilər. Kompleks I fermentlərin üçvalent vəziyyətinin hidrogen peroksiddə reaksiyası nəticəsində əmələ gəlir (Oudart, Artero, Norel, Train, Pe'caut, Fontecave, 2009).

I birləşmənin bir elektron azaldılması normal ferrilporfirin xüsusiyyətlərinə malik olan II birləşməni verir, ikinciyə bənzər kompleks, yəni (L)Fe(P)(O). II birləşmənin hidrogen peroksid ilə reaksiyası III birləşməni verir, bu da ikivalentli dəmirin fermenti molekulyar oksigenlə reaksiyasıyla da əldə etmək olar. Bu, oksimioqlobinə bənzəyən oksid formadır, təkcə fizioloji funksiyaları ilə fərqlənirlər. Bu üç formanın gətirdiyi reaksiyalar və alınan məhsullar ümumiləşdirilmişdir (Karasevich, Kulikova, Shilov, Shteynman, 1998).

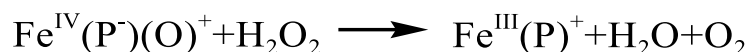


### Mexanizm

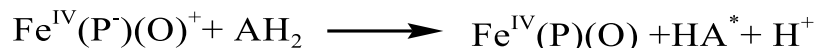
Katalaza və peroksidazanın qəbul edilmiş mexanizmləri aşağıdakı reaksiyalarda təsvir edilmişdir.



katalaza:

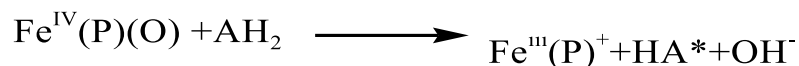


peroksidaza:

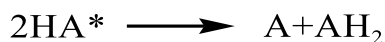


Birləşmə I

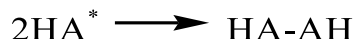
Birləşmə II



Birləşmə II



və ya



P-450 sitoxromunun (tərkibi, funksiyaları, xassələri, quruluşu) öyrənilməsi istiqamətində böyük irəliləyiş əldə edilmiş və bu fermentin müəyyən funksiyalarını modelləşdirən çoxlu sayda biomimetik katalizatorlar yaradılmışdır (Karasevich, Kulikova, Shilov, Shteynman, 1998). Sitoxrom P-450 prostetik qrup kimi tərkibində protoporfirin IX olan hem-tiolat hem zülallarının unikal ailəsidir. Monooksigenaz katalizinin əsas ideyası iki elektronun NAD(P)H-dən sitoxrom P-450-yə, sonra isə bir oksigen atomunun suya çevrilməsi və digərinin aktivləşməsi ilə oksigene ardıcıl ötürülməsi ilə molekulyar oksigenin aktivləşdirilməsidir. Müəlliflər uzun illərdir ki, sitoxrom P-450 fermentlərini oxşar hemoproteinlərdən, məsələn, peroksidaza və katalaza (hidrogen peroksidin parçalanması), hemoqlobin və mioqlobin (oksigenin birləşməsi və ötürülməsi), sitoxrom b5 (elektron ötürülməsi) və s.-dən nə ilə fərqləndiyini anlamağa çalışıblar (Tran, 2011).

Sitoxrom P-450 alkanların hidrosilləşməsini və alkenlərin epoksidləşməsini kataliz edir. Manqan, dəmir və kobaltın yüksək valentli metalporfirinləri sitoxrom P-450-nin aktiv mərkəzinə oxşar aktivlik nümayiş etdirir və bu fermentin modelləri kimi geniş istifadə olunur (Karasevich, 1998). Sintetik sistemlərdə platin qrupu metalları kimya sənayesinin müxtəlif aspektlərində bəşəriyyət tərəfindən yaradılmış ən çox istifadə edilən katalizatorlardır.

Son illərdə fermentlərin (xüsusilə sitoxrom P-450) işini simulyasiya edən dəmirporfirin kompleksləri əsasında biomimetik katalizatorların selektivlik, aktivlik, aktiv mərkəzlərin işləmə mexanizmi, şəraitin mülayimliyi və s. kimi əsas xüsusiyyətlərinə görə sintezi və inkişafına həsr olunmuş tədqiqatlar geniş şəkildə inkişaf etdirilmişdir (Constance, Jean-Francois, Yves, 2007).

[5, 6, 7]-ci işlərin müəllifləri dəmir (III), manqan (III) və bəzi digər keçid metallarının porfirin komplekslərinin iştirakı ilə normal temperaturda spirt və ketonların alınması ilə nəticələnən alkanların güclü oksidləşdirici maddələrlə (üzvi peroksidlər, qələvi metal hipoxloritlər və yodbenzol) biomimetik oksidləşməsi prosesini aparmışlar. Yuxarıda göstərilən biomimetik katalizatorların böyük əksəriyyəti maye fazada fəaliyyət göstərir. Onların aktivliyi həlledicinin təbiətindən, reaksiya mühitinin pH-ından və hüceyrə təsirindən asılıdır. Qaz fazalı oksidləşmə prosesləri əsasən bu təsirlərdən azaddır, bu da kvazi-ideal şəraitdə oksidləşmə kimi qəbul edilə bilər (Latypov, 2012).

Fermentlərin heterogen modellərinin yaradılması simulyasiyanın inkişafında irəliləyişə doğru daha bir addımdır. Model sistemlərin homogen sistemlərdən üstünlüyü [15]-də qeyd edilmiş, burada göstərilmişdir ki, modelləşdirilmiş fermentin prostetik qrupunun və ya onun sintetik analoqunun heterogen turşu-əsasli daşıyıcısının səthinə tətbiqi zülalın turşu-əsasli mərkəzlərini modelləşdirməyə imkan verir. Belə bir sistemdə fermentin özündə olduğu kimi, bütün katalitik qruplar (daşıyıcının turşu-əsasli qrupları və tətbiq olunan aktiv mərkəzi) eyni vaxtda substratda – "ansamblda" hərəkət edərək, onu selektiv olaraq son məhsula çevirir (Vaccaro, Artero, 2010).

Sitoxrom P-450-nin məlum olan homogen katalizator modellərindən fərqli olaraq qaz fazalı monooksidləşmə üçün heterogen dəmirporfirin biomimetik katalizatorları bir çox texnoloji üstünlüklərə malikdir (Musina, Khrizanforova, 2014).

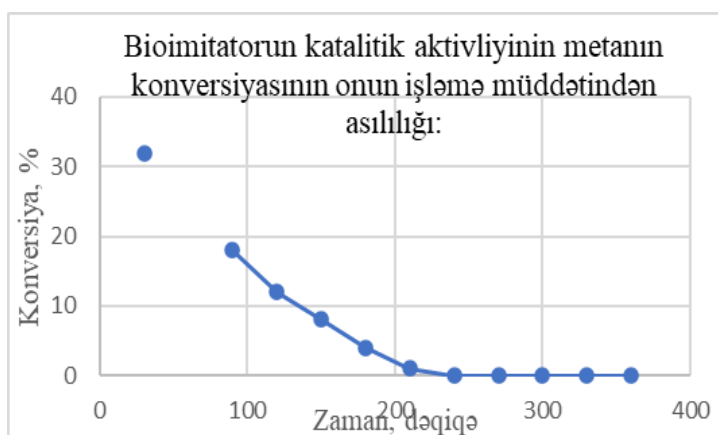
Hal-hazırda müasir üzvi sintezin ən mühüm istiqamətlərindən biri alkan və alkenlərin homoloji seriyasının kiçik molekullu nümayəndələrinin yüksək selektiv oksidləşməsi üçün mövcud olanların təkmilləşdirilməsi və qabaqcıl üsulların işlənilib hazırlanmasıdır (Naghiyev, 2001).

Qaz fazada yüksək səmərəli hidrksilləşmə və epoksidləşmə prosesləri aparıldı ki, bu da katalizatorun aktivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edən maye fazalı oksidləşmə üçün xarakterik olan bir çox amillərin təsirini istisna etməyə imkan verdi (həlledicinin təbiəti, pH reaksiya mühiti, hüceyrə təsiri).

[1]-ci işin müəllifləri hematinin iştirakı ilə metanın oksidləşməsinin monooksigenaz reaksiyasını tədqiq etmişlər. Metanın oksidləşməsi prosesi atmosfer təzyiqində və 120-240 °C temperaturda aparılmışdır. Daşıyıcılarına (alüminium oksid, NaX seolit, alüminium maqnezium silikat, alüminium xrom silikat) görə fərqlənən sintez edilmiş dəmirporfirin tərkibli katalizatorlar arasında heterogen dəmir protoporfirin kompleksi –  $PPFe^{3+}OH/AlSiMg$  ən yüksək hidrksilləşmə aktivliyi göstərmişdir. Proses nəticəsində alınan metanolun çıxımı 60 küt. %, metanola görə selektivlik isə təxminən 97 % təşkil etmişdir (Abbasova, Naghiyev, 1997).

Biomimetik per-FTPh $PPFe^{3+}OH/Al_2O_3$  katalizatorunun etilenin hidrogen peroksidlə etil spirti və asetaldehid kimi qiymətli kimyəvi birləşmələrə monooksidləşməsi reaksiyasına tətbiqi də aktual işlərdən biridir. Aparılan prosədə şəraitdən asılı olaraq alınan etil spirtinin ən yüksək çıxımı 15.4 küt. %, asetaldehidin – 34.6 küt. % təşkil etmişdir. Monooksigenaz məhsullara görə selektivlik təxminən 100 % idi.

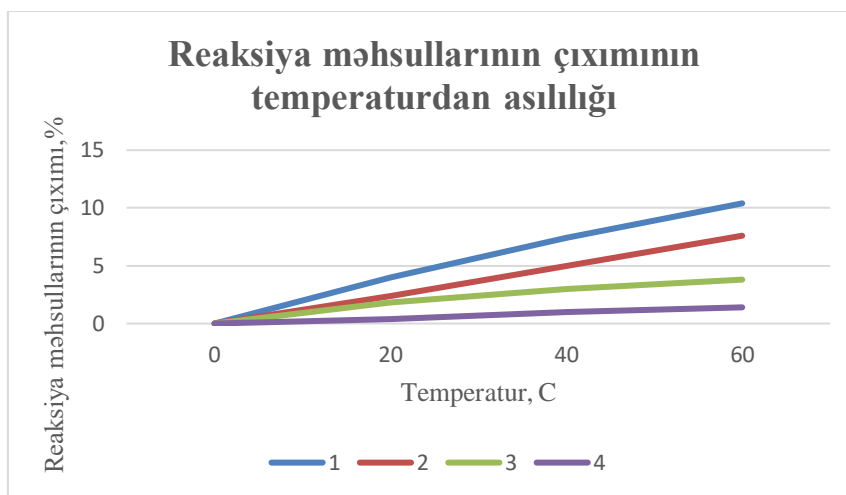
Təcrübələrin nəticələrinin təsvir olunduğu şəkildən görünür ki, biomimetik katalizatorun monooksigenaz aktivliyi təcrübə müddətindən asılı olaraq azalır. Belə ki, ilk bir saat ərzində aktivlik kəskin azalır, bir saatdan sonra isə katalizator tamamilə dezaktivləşir (Naghiyev, 2001) (Şəkil 1.).



**Şəkil 1. Bioimitatorun katalitik aktivliyinin metanın konversiyasının onun işləmə müddətindən asılılığı:  $t = 180$  °C,  $T = 13$  sek,  $V_{CH_4} = 0,086$  l/saat,  $V_{H_2O_2} = 0,8$  ml/saat,  $CH_4:H_2O_2 = 1:1,4$  (mol),  $C_{H_2O_2} = 20$  %**

Bu biomimetik katalizator iştirakında metanın  $H_2O_2$  ilə oksidləşməsi reaksiyasının kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi prosesi parametrlərinin: temperaturun  $120 \div 240$  °C,  $CH_4:H_2O_2$  mol nisbətinin  $1 \div 0,5 \div 1 \div 2,8$ ,  $H_2O_2$ -in qatılığının  $10 \div 30$  % intervallarında aparılmışdır (Poltorak, Chukhray, 1971).

Temperaturun reaksiyanın gedişinə təsirini əks etdirən əyriyədən (şəkil 2) görünür ki, reaksiya məhsulunun əsasını təşkil edən metanolun çıxımı temperaturdan asılı olaraq maksimumdan keçir və maksimal qiymət (22,5 %)  $180$  °C-də alınır. Digər məhsullar olan formaldehid və qarışqa turşusu az miqdar təşkil etdiyindən, metanolun alınması yüksək selektivliklə əmələ gəlir (Dubois, 2009).



**Şəkil 2. Reaksiya məhsullarının çıxımının temperaturdan asılılığı:**  
 $V_{CH_4} = 0,086$  l/saat,  $V_{H_2O_2} = 0,8$  ml/saat,  $C_{H_2O_2} = 20$  %,  $CH_4:H_2O_2 = 1:1,4$  (mol)  
1- $CH_4$  konversiyası, 2-metanol, 3 və 4 - $CH_2O$  və  $HCOOH$ , 4-selektivlik

Metanın konversiyasının və metanolun çıxımının temperaturdan asılı olaraq maksimumdan ( $180^{\circ}C$ ) keçib azalması yuxarı temperaturda hematinin parçalanması ilə əlaqədar katalizatorun dezaktivləşməsi ilə izah olunur (Harun, Woo, 2008).

Biosimulatorların monooksigenaz fəaliyyətinin tədqiqlərində təbii qazdan xammal kimi istifadə edilmişdir (əsas hissəsi metandır – 96 %) (Karasevich, Kulikova, 1998).

Oksidləşdirici maddə hidrogen peroksidin sulu məhluludur. Hidrogen peroksid (30 % ağırlıq) “kimyəvi cəhətdən təmiz” dərəcəli vakuum distillə yolu ilə mümkün çirklərdən, xüsusən stabilizatorlardan təmizlənmişdir.  $H_2O_2$ -nin sulu məhlulları müvafiq konsentrasiyalar hidrogen peroksidin daha çox konsentrasiya məhlullarını seyrəltməklə hazırlanmışdır (Tran, 2011).

### Nəticə

Metanın oksidləşməsinin hidrogen peroksid ilə reaksiya məhsullarını sintez edilmiş biosimulatorlarda təhlil etmək üçün TsVET və LXM xromatoqraflarından istifadə edilmişdir.

Maye reaksiya məhsullarının təhlili LXM xromatoqrafında aparıldı, PEQA (polietilen qlikol adipinat) idi, xromatoqraf sütununun uzunluğu 2400 sm, diametri 0,3 sm idi.

Katalizatın təhlili aşağıdakı şərtlər altında aparılmışdır: sütunun temperaturu  $100^{\circ}C$ , buxarlandırıcının temperaturu  $90^{\circ}C$ , qazdaşıyıcının helium axınının sürəti 20 ml/dəq.

Reaksiya məhsullarının xromatoqramlarının dekodlanması aşağıdakıların mövcudluğunu göstərir: metanol, formaldehid və sirkə turşusu.

Qaz məhsullarında oksigen, reaksiyaya girməmiş metan, CO və  $CO_2$  miqdarı TsVET markalı xromatoqrafda təyin olundu, burada Porapak – G sorbent kimi xidmət etdi, sütunun uzunluğu 150 sm, diametri 0,4 sm, sütunun temperaturu  $30^{\circ}C$ , helium qazı daşıyıcısının sürəti 30 ml/dəq. olmuşdur.

### Ədəbiyyat

1. Naghiyev, T. M. (2001). Vzaimodeystviye sinkhronnykh reaksiy v khimii i biologii. Baku: Elm, 404 s.
2. Poltorak, O. M., Chukhray, E. C. (1971). Fiziko-khimicheskiye osnovy fermentativnogo kataliza. Uchebnoye posobiye dlya vuzov. M.: "Vysshaya shkola", 360 s.
3. Karasevich, Ye. I., Kulikova, V. S., Shilov, A. Ye., Shteynman, A. A. (1998). Biomimeticheskoye okisleniye alkanov s uchastiyem kompleksov metallov. Uspekhi khimii, t. 67, № 4, s. 376-398.

4. Harun, M. M., Woo, L. K. (2008). New catalytic reactions of iron (III) porphyrins. International Conference on Porphyrins and Phtalocyanines. Moscow, Russia, 6-11 July, pp. 210-212.
5. Wilson, A. D., DuBois, D. L. (2006). *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 128, 358.
6. Oudart, Y., Artero, V., Norel, Y., Train, C., Pe´caut, J., Fontecave, M. (2009). *J. Organomet. Chem.*, 694, 2866 p.
7. Tran, P. D. (2011). *Angewandte Chemie*, 123, pp. 1407-1410.
8. Constance, B., Jean-Francois, B., Yves, F. (2007). Synthesis and spectroscopic, electrochemical, and catalytic properties of a new manganese porphyrin bearing four positive charges close to the metal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 263, No. 1-2, pp. 200-205.
9. Latypov, S. K., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. (2012). *J. Phys. Chem. A*, 116, 3182 p.
10. Vaccaro, L., Artero, V., Canaguier, S., Fontecave, M., Field, J. M. (2010). *Dalton. Trans., Chem. Rev*, 109, 2245 p.
11. Musina, E. I., Khrizanforova, V. V., Strelnik, I. D., Valitov, M. I., Spiridonova, Yu. S., Krivolapov, D. B., Litvinov, I. A., Kadirov, M. K., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E., Budnikova, Yu. H., Karasik, A. A., Sinyashin, O. G. (2014). *Chem. Eur. J.*, 20, pp. 3169-3182.
12. Abbasova, M. T., Naghiyev, T. M. (1997). Okisleniye metana peroksidom vodoroda v metanol na nanesonnom gematinovom katalizatore. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, t. 71, № 7, s. 1220-1224.
13. Dubois, M. R., Dubois, D. L. (2009). *Acc. Chem. Res.*, p. 42.

Göndərilib: 12.03.2024

Qəbul edilib: 15.05.2024